

На правах рукописи

Земятова Светлана Владимировна

**ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ
НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ НИТРИТ-ИОНОВ С ТИОЦИАНАТАМИ И
АЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2005

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева на кафедре аналитической химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кузнецов Владимир Витальевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Басаргин Николай Николаевич
доктор химических наук, профессор
Моросанова Елена Игоревна

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Защита диссертации состоится **3 ноября 2005 г.** в **10 часов 00 мин.** на заседании диссертационного Совета Д 212.204.07 в РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9 в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « ___ » _____ 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.07

Белова Л.Н.

2006-4
12417

2169217

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Определение нитритов в объектах окружающей среды, например в природных, сточных и питьевых водах, – актуальная задача современного химического анализа. Интерес к их массовому определению возрастает в связи с загрязнением окружающей среды оксидами азота, негативно сказывающемуся на биогеохимическом цикле азота: протоплазма – аминокислоты – аммиак – нитрит – нитрат. Причиной повышенного интереса к нитритам является их высокая токсичность, обусловленная способностью к взаимодействию с гемоглобином крови с образованием метгемоглобина, и, кроме того, к ферментативному синтезу особенно опасных канцерогенных и мутагенных нитрозоаминов.

В последнюю декаду существенно возросло внимание к проточно-инжекционному методу (ПИА): актуальность проблемы диктует необходимость мониторинга, когда роль автоматизированного анализа очевидна. Среди различных методов регистрации сигналов при определении нитритов ПИА, к которым относятся спектрофотометрия, флуориметрия, хемилюминесценция, амперометрия и некоторые др., преобладающее значение имеют спектрофотометрические способы, отличающиеся низкими пределами обнаружения и достаточной избирательностью используемых реакций. Здесь наиболее часто используют классический метод Грисса-Илосвая, основанный на реакциях синтеза азокрасителей, и связанный с последовательным осуществлением достаточно медленных реакций диазотирования и азосочетания диазосоединений, что сдерживает производительность анализа.

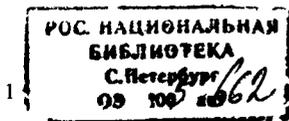
Ориентируясь на спектрофотометрическую регистрацию сигнала, в ПИА при определении нитритов целесообразно использовать существенно более быстрые химические процессы. Для решения этой задачи необходимо найти другие быстропотекающие аналитические реакции, отличающиеся высокими чувствительностью и избирательностью.

Выполнение работы поддерживалось грантом РФФИ № 04-03-32360.

Цель работы. Исследование быстрых, избирательных и чувствительных реакций, пригодных для определения нитритов проточно-инжекционным методом со спектрофотометрической регистрацией сигнала.

Конкретные задачи состояли в следующем:

Экспериментальное и теоретическое исследование спектрофотометрической реакции взаимодействия нитритов с тиоцианатами, выяснение природы образующейся аналитической формы, и обеспечение ее устойчивости, использование полученных результатов в проточно-инжекционном методе для высокопроизводительного и чувствительного определения малых концентраций нитритов, в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и на основе сочетания этой реакции с *on-line* концентрированием нитритов на анионообменнике.



Исследование существенных для ПИА неравновесных особенностей протекания необратимых реакций диазотирования азиновых красителей в статическом и проточно-инжекционном режимах. Изучение специфики взаимодействия азиновых красителей, содержащих аминогруппы, способные диазотироваться нитритом в проточных условиях в присутствии органических растворителей и ПАВ. Разработка прямого и обращенного способов ПИА для определения нитритов с использованием реакций их взаимодействия с азиновыми красителями в потоке на основе образования диазосоединений. Сочетание прямого варианта ПИА с *on-line* концентрированием нитритов на анионообменнике.

Разработка избирательных, чувствительных и экспрессных методик прямого определения нитритов проточным методом с тиоцианатами и азиновыми красителями с целью решения актуальных практических задач. Приложение разработанных приемов проточно-инжекционной спектрофотометрии нитритов к анализу системы нитрит – нитрат.

Научная новизна. Предложено использовать взаимодействие нитритов с тиоцианатами для проточно-инжекционного определения нитритов. Установлено, что продуктом реакции является неустойчивый окрашенный мононитрозотиоцианат, пригодный для его избирательного детектирования в ПИА. Квантово-химическими расчетами подтверждена стабилизация мононитрозотиоцианата за счет его гидратации и образования аддуктов с сильными кислотами.

Систематически исследовано взаимодействие 4 азиновых красителей с нитрит-ионами в статическом и проточном режимах. Экспериментально, с использованием данных спектрофотометрии, стехиометрии, данных модельного синтеза азокрасителей и их исследования методом ПМР установлено и с помощью квантово-химических расчетных методов подтверждено, что в проточных условиях исследовавшиеся реакции протекают с образованием интенсивно окрашенных диазосоединений, спектры, поглощения которых характеризуются сильным bathochromным сдвигом. Это позволяет эффективно использовать эти быстрые реакции в проточной аналитической химии нитритов, когда наилучшим реагентом среди азиновых красителей оказывается триафлавин.

Разработан способ *on-line* ионообменного концентрирования нитритов на анионообменнике, осуществляемый во время элюирования. Проработано его сочетание с исследованными аналитическими реакциями. Это позволяет достигать пределов обнаружения до 1,5 нг/мл (3s) при использовании реакции взаимодействия нитритов с тиоцианатами и 75 пг/мл (3s) для реакции взаимодействия нитритов с триафлавином. Исследовано взаимодействие нитритов в присутствии поверхностно-активных веществ, что позволяет достигать пределов обнаружения до 0,1 мкг/мл (3s) при использовании реакции взаимодействия нитритов с тиоцианатами и 52 пг/мл (3s) для реакции взаимодействия нитритов с триафлавином. Предложены избирательные и высокопроизводительные ме-

тодики для проточно-инжекционного определения нитритов и нитратов в различных водах и атмосферных осадках.

Практическая значимость. Предложены спектрофотометрические реакции для определения нитритов с тиоцианатами и трипафлавином проточно-инжекционным методом. Разработаны новые методики высокоизбирательного и высокопроизводительного определения нитритов и выполнена их метрологическая оценка. Методики характеризуются низкими пределами обнаружения – до 1 – 0,05 нг/мл, рациональными диапазонами определяемых содержаний, высокой избирательностью, хорошей воспроизводимостью и правильностью результатов.

Апробация работы и публикации. Результаты работы представлены на Всероссийской конференции по аналитической химии “Аналитика России” (г. Москва, сентябрь 2004 г.), XVIII Международной конференции молодых ученых “Успехи в химии и химической технологии” (г. Москва, декабрь 2004 г.), II Международном симпозиуме “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии” (г. Краснодар, сентябрь 2005 г.), I Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, октябрь 2005 г.) По материалам диссертации опубликованы 1 статья в “Журнале аналитической химии” и 4 статьи в сборниках трудов “Успехи в химии и химической технологии”.

Положения, выносимые на защиту:

Результаты исследования взаимодействия нитрит-ионов с тиоцианатами в статических и проточных условиях и доказательство стабилизации мононитрозотиоцианата в растворах сильных кислот. Данные об аналитическом использовании этой избирательной реакции в проточно-инжекционной спектрофотометрии нитритов, включая ее сочетание с *on-line* концентрированием на анионообменнике.

Данные об исследовании спектрофотометрических реакций диазотирования азиновых красителей, доказательство идентификации образующихся окрашенных продуктов как диазосоединений без протекания процессов их самосочетания с избытком реагента. Сравнение протекания этих реакций в статических и динамических условиях, выбор трипафлавина как лучшего реагента, подбор оптимальной конфигурации проточной системы и выбор соответствующих гидродинамических параметров. Применение прямого и обращенного вариантов ПИА для определения нитритов с трипафлавином

Результаты аналитического применения исследованных реакций для проточно-инжекционного определения нитритов в широком диапазоне концентраций, сочетание этих реакций с *on-line* концентрированием на анионообменниках с последующим осуществлением аналитических реакций в процессе элюирования, достижение предела обнаружения нитритов до 1,5 нг/мл (реагент – тиоцианат) и до 75 пг/мл (реагент – трипафлавин) Понижение предела

обнаружения до 0,1 мкг/мл (3s) при использовании реакции взаимодействия нитритов с тиоцианатами и 52 пг/мл (3s) для реакции взаимодействия нитритов с триафлавином в присутствии ПАВ. Примеры практического применения новых методик в анализе реальных объектов, иллюстрирующие их избирательность, удовлетворительную метрологию и гибкость при использовании в анализе различных вод и атмосферных осадков.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 211 стр. печатного текста, состоит из 7 глав, 77 рисунков, 31 таблицы, списка литературы из 294 наименований и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, изложены научная новизна и практическая значимость работы. В первой главе описаны теоретические основы, рабочие принципы проточно-инжекционного анализа и роль ПИА в экологической аналитической химии. Во второй главе рассмотрены современные подходы и концепции в теории ПИА, способы инструментального и химического усиления и локализации аналитического сигнала, а также способы улучшения избирательности. В третьей главе обсуждены особенности нитритов и нитратов, характерные для их аналитической химии, сопоставлены спектрофотометрические, электрохимические, хроматографические, в том числе, проточно-инжекционные методы с различными способами регистрации аналитического сигнала для определения нитритов, нитратов и анализа их смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция образования мононитрозотиоцианатов в статическом и проточном режиме

Цветная реакция нитритов с тиоцианатами известна достаточно давно, но отсутствие проработанной информации о ней не позволяет отнести ее к числу тривиальных. Несомненными преимуществами данной спектрофотометрической реакции для ПИА является сам факт возникновения окраски с бесцветным реагентом, быстрота протекания и высокая избирательность. Выход аналитической формы существенно зависит от кислотности раствора и природы используемой для этого кислоты, что иллюстрирует рис. 1.

Отчетливо заметна зависимость поглощения раствора от природы кислоты, которая возрастает с увеличением силы кислоты в ряду $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HCl} - \text{HNO}_3$, причем, оптимальная концентрация $\sim 0,1$ М практически одинакова для всех исследованных кислот, что позволяет предположить сходный способ стабилизации продукта реакции кислотами. Несмотря на то, что наибольшим светопоглощением характеризуется аддукт с азотной кислотой (рис. 1),

эта система плохо пригодна для использования в ПИА ввиду появления газообразования, вследствие проявления окислительных свойств этой кислоты.



Рис. 1. Влияние природы и концентрации кислоты на выход аналитической формы.

1 – HNO₃; 2 – HCl; 3 – H₂SO₄;
4 – H₃PO₄; 5 – CH₃COOH;
c(NaNO₂) = 27,6 мкг/мл;
c(SCN⁻) = 0,04 М;
c(F⁻) = 0,01 М;
λ = 372 нм.

Специфические свойства окрашенной аналитической формы, ее неустойчивость делают уместными квантово-химические расчеты, выполнявшиеся методом PM 3 с помощью пакета программ HyperChem V. 6.03 (trial version). Результаты расчетов представлены в табл. 1. Рассчитанные значения энтальпии образования аддуктов мононитрозотиоцианатов с кислотами и их гидратов отрицательны, что подтверждает возрастание их устойчивости в растворах.

Таблица 1. Моделирование свойств аддуктов мононитрозотиоцианата с кислотами

Аддукт	n(H ₂ O) в гидратной оболочке	ΔH _{обр} , кДж/моль	λ _{макс} , нм; (f)
O=N-S-C≡N·HNO ₃	–	11	374 (0,028); 353 (0,009); 321 (0,001)
	14	–3236	375 (0,033); 352 (0,009); 323 (0,019)
	–	94	347 (0,063)
O=N-S-C≡N·HCl	3	–603	372 (0,03); 352 (0,01); 322 (0,002)
	14	–3223	370 (0,03); 361 (0,009); 322 (0,025)
O=N-S-C≡N·H(HSO ₄)	–	–609	353 (0,009); 323 (0,000); 315 (0,005)
	14	–3840	376 (0,025); 364 (0,006); 327 (0,001)
O=N-S-C≡N·H(H ₂ PO ₄)	–	–930	367 (0,000); 341 (0,063)
	14	–4231	374 (0,032); 353 (0,009); 320 (0,005)
O=N-S-C≡N·HOOCCH ₃	–	–229	374 (0,026); 353 (0,009); 344 (0,000)
	14	–3514	372 (0,030); 353 (0,010); 317 (0,006)

Факт образования аддукта мононитрозотиоцианата с хлористоводородной кислотой и его устойчивость хорошо согласуются с возможностями стандартной конфигурации одноканальной системы ПИА (рис. 2). Применяли способ инъекции по времени с остановкой потока. Объем инжектируемой пробы подбирали таким образом, чтобы в момент остановки потока соответствующее время составляло 5 с. Это обеспечивало достижение необходимой производительности при выполнении определений – 300 проб/час. Коэффициент дисперсии такой пробы в проточной системе при скорости потока 3,7 мл/мин составлял 3,5. Выходной сигнал регистрировали в виде пика. Во всем диапазоне исследованных концентраций хорошо воспроизводится стандартная форма и высота пиков и удовлетворительная воспроизводимость результатов определений сохраняется в достаточно широком диапазоне концентраций. Результаты определения нитрит-ионов в модельных растворах представлены в табл. 2.

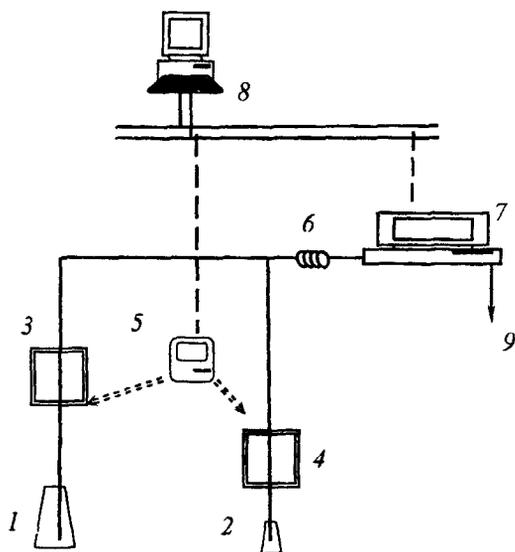


Рис. 2. Стандартная конфигурация одноканальной системы ПИА.

- 1 – сосуд с раствором реагента;
- 2 – сосуд с пробой;
- 3, 4 – перистальтические насосы;
- 5 – таймер;
- 6 – смешивательная спираль;
- 7 – спектрофотометр;
- 8 – компьютер;
- 9 – слив.

Таблица 2. Результаты определения нитритов в модельных растворах

Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$s_r (n = 5)$	R, %
46,0	45,88	0,0058	99,7
27,6	27,64	0,026	100
13,8	13,76	0,057	99,7
8,0	8,01	0,064	100
4,6	4,39	0,107	95,4

Величина предела обнаружения составила 2,5 мкг/мл (3s), что недостаточно для практического определения нитритов в различных водах и требует сочетания ПИА с приемами ионообменного концентрирования. Результаты определения нитритов в модельных растворах с *on-line* концентрированием на анионообменнике ЭДЭ-10П представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты определения нитритов с *on-line* концентрированием

Введено, нг/мл	Найдено, нг/мл	s_r ($n = 5$)	R, %
23,0	23,01	0,008	100
14,7	14,63	0,031	99,5
4,6	4,61	0,038	100
3,75	3,66	0,04	97,6
2,3	2,34	0,047	101,7

Избирательность определения нитритов с тиоцианатами весьма высока. Анионы и частицы, часто сопутствующие нитритам в природных водах, например, – нитраты, сульфаты, хлориды и др., в очень больших избытках выполнению определений не мешают. Мешают сильные окислители, восстановители, металлы, быстро связывающие нитрит-ионы в устойчивые комплексы, Fe(III), увеличивающий фоновый сигнал за счет образования окрашенных комплексов с тиоцианатом. Влияние последнего устраняется добавкой фторидов. При определении нитритов в присутствии относительно больших количеств NH_4^+ избирательность отличается большой спецификой, – на нисходящих участках пиков появляются дополнительные периодические пики вследствие проявления колебаний, – регистрируется работа газового осциллятора, что, тем не менее, не мешает регистрации высоты пика.

Осуществление анионообменного концентрирования позволяет не только понизить предел обнаружения, но и улучшить избирательность определения нитритов ввиду «сброса» катионного состава пробы и некоторых менее сорбируемых анионов во время концентрирования «Соседство» NO_2^- и Cl^- -ионов в ряду селективности позволяет эффективно осуществлять и концентрирование нитритов, и их элюирование раствором реагента, содержащим HCl. Аналитическая реакция осуществляется непосредственно при элюировании – *in statu nascendi*, когда концентрация освобождающихся NO_2^- -ионов оказывается относительно большой, что способствует быстрому протеканию реакции и меньшей дисперсии пробы. Следствием является удовлетворительное сохранение соотношения высота/полуширина пика. С использованием *on-line* концентрирования предел обнаружения нитритов составил 1,5 нг/мл (3s), что меньше, чем ПДК для вод и достаточно для эффективного определения нитритов в различных водах.

Взаимодействие нитрит-ионов с азиновыми красителями

Изучение реакций взаимодействия красителей разных классов со свободными аминогруппами с нитрит-ионами показало, что наибольший интерес представляют азиновые красители – нейтральный красный, риванол, сафранин и трипафлавин. Оптические свойства диазосоединений исследовавшихся азиновых красителей представлены в табл. 4. Наибольшая скорость диазотирования наблюдалась при работе в среде хлористоводородной кислоты, активирующей реакции диазотирования ароматических аминов вследствие образования активных частиц NOCl . Для доказательства образования диазосоединений азиновых красителей использовали их способность к азосочетанию с 2-нафтолом с образованием азокрасителей, которые идентифицировали методом ПМР.

Таблица 4. Оптические свойства диазосоединений азиновых красителей

Реагент	$\lambda_{\text{max}}(\text{R}^+)$, нм	$\varepsilon(\text{R}^+)$ при $\lambda_{\text{max}}(\text{RN}_2^+)$	Диазосоединение		$\Delta\lambda$, нм	$\frac{\varepsilon(\text{RN}_2^+, \lambda_{\text{max}})}{\varepsilon(\text{R}^+, \lambda_{\text{max}})}$
			$\lambda_{\text{max}}(\text{RN}_2^+)$, нм	ε		
Нейтральный красный	525	1240	640	8100	115	6,53
Риванол	367	760	525	5500	158	7,24
Сафранин	523	1320	600	5060	77	3,83
Трипафлавин	450	820	555	8500	105	10,37

Экспериментальные данные по положению и интенсивности полос поглощения диазосоединений и исходных красителей подтверждали данными моделирования с помощью квантово-химических расчетов методом РМ 3 (табл. 5).

Таблица 5. Моделирование свойств диазосоединений азиновых красителей

Диазосоединение	$n(\text{H}_2\text{O})$	ΔH_f , кДж/моль	λ , нм	f	$\lambda_{\text{max}}(\text{эксп.})$, нм
Диазонеutralный красный	12	-707,1	646	0,209	640
			441	0,069	
Диазориванол	7	-815,9	472	0,204	525
			674	0,114	
Диазосафранин	7	-451,9	600	0,027	600
			547	0,595	
Диазотрипафлавин	21	-4372	372	0,346	555
			331	0,841	

Из суммарной информации об оптических свойствах азиновых красителей и образующих ими диазосоединений (табл. 4), следует, что по сочетанию

контрастности и чувствительности реакции, о которых судили по батохромному сдвигу и молярному коэффициенту поглощения, предпочтительным реагентом является триафлавин.

Кинетические кривые диазотирования азиновых красителей нитритами в статических условиях приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что образование диазосоединений различных азиновых красителей отличается большим своеобразием. Так, в случае риванола и сафранина образующиеся диазосоединения оказываются достаточно устойчивыми (кривые 2 и 4) во времени. Диазосоединения нейтрального красного и триафлавина (кривые 3 и 1) отличаются не только устойчивостью, но и интенсивностью окраски – в случае диазотриафлавина она заметно больше.

Судя по крутизне восходящих участков кинетических кривых, реакции диазотирования протекают с большой скоростью, и, судя по характеру максимума, характеризуются высокой полнотой протекания. Из рассмотренных данных следует, что наиболее чувствительную реакцию дает триафлавин. Этот же реагент оказался наилучшим и при его использовании в ПИА, что иллюстрирует рис. 4. Степень протекания реакции, о которой можно судить по отношению высот текущего пика и пика, зарегистрированного при остановке пробы в детекторе (рис. 4, табл. 6), весьма велика. Время регистрации пика достаточно мало, поэтому в ПИА достигаются лучшая чувствительность, так как диазоний еще не успел разрушиться, и лучшая избирательность, поскольку диазоний еще не успел вступить в какие-либо превращения.

А

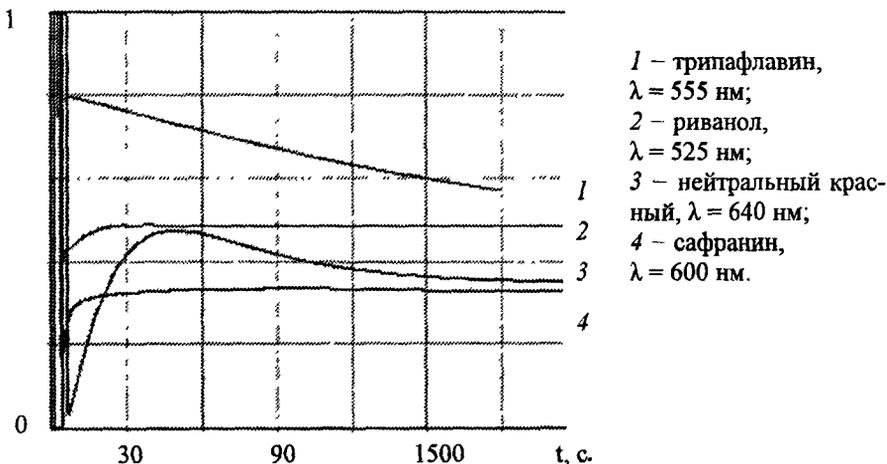


Рис. 3. Диазотирование азиновых красителей нитритами в статических условиях; $c(R) = 2,38 \times 10^{-4}$ М, $c(\text{NO}_2^-) = 22$ мкг/мл, $c(\text{HCl}) = 0,1$ М.

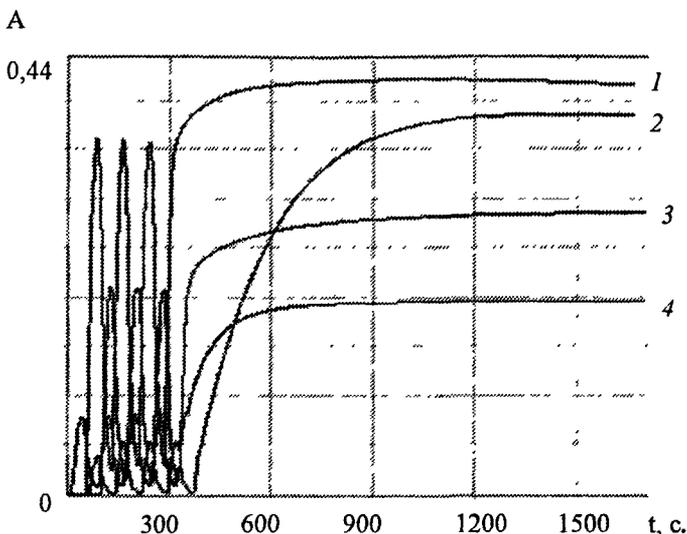


Рис. 4. Азиновые красители как реагенты при проточно-инжекционном определении нитрит-ионов, $c(R) = 1,8 \times 10^{-4}$ М, $c(\text{NO}_2^-) = 46$ мкг/мл, $c(\text{HCl}) = 0,1$ М; $V_S = 120$ мкл, $V_R = 0,7$ мл/мин;
 1 – трипафлавин, $\lambda = 555$ нм; 2 – нейтральный красный, $\lambda = 640$ нм;
 3 – риванол, $\lambda = 525$ нм; 4 – сафранин, $\lambda = 600$ нм.

Таблица 6. Степень протекания реакции в потоке в аналитических системах, $c(R) > c(\text{NO}_2^-)$, $c(R) = 1,8 \times 10^{-4}$ М; $V_S = 120$ мкл; $V_R = 0,7$ мл/мин

Реагент	Степень протекания реакции в потоке	
	4,6 мкг/мл (1×10^{-4} М)	46 мкг/мл (1×10^{-3} М)
Нейтральный красный	0,91	0,13
Риванол	0,98	0,68
Сафранин	0,18	0,36
Трипафлавин	0,96	0,79

Подбор условий диазотирования связывали со степенью протекания реакции, стремясь, естественно, к максимуму (табл. 7). Выбор объемной скорости инжектирования пробы в момент остановки потока подбирали таким образом, что соответствующее время составляло 6 с. Это обеспечивало производительность – 100 проб/ч. Коэффициент дисперсии такой пробы при скорости потока 0,7 мл/мин в проточной системе составлял 2,8.

Таблица 7. Влияние концентрации HCl на степень протекания реакции триафлавина с нитрит-ионами в потоке, $c(R) = 1,8 \times 10^{-4}$ М, $c(\text{NO}_2^-) = 4,6$ мкг/мл (1×10^{-4} М), $\lambda = 555$ нм, $V_S = 120$ мкл; $V_R = 0,7$ мл/мин

Концентрация HCl, М	Степень протекания реакции в потоке
0,1	0,95
0,2	0,99
0,3	0,98
0,4	0,95

Для определения нитрит-ионов с триафлавином – применяли прямой и обращенный варианты ПИА. Примеры результатов определения нитрит-ионов прямым способом ПИА в модельных растворах представлены в табл. 8. Предел обнаружения нитритов составил 1 нг/мл (3s) прямым и 27 нг/мл (3s) обращенным ПИА.

Таблица 8. Результаты определения нитритов в модельных растворах ПИА

Введено, нг/мл	Найдено, нг/мл	s_r ($n = 5$)	R, %
100	100,5	0,031	105
80	79,6	0,047	99,5
70	67,4	0,065	96,3
60	58,6	0,074	98,2
50	49,3	0,091	98,6
46	47,6	0,093	103,4

Избирательность определения нитритов с триафлавином достаточно высока. Определению нитритов в водах не мешают в больших избытках часто сопутствующие ионы – нитраты, хлориды, сульфаты и др. К мешающим веществам относятся мочевины, тиомочевина, алифатические амины, сильные окислители; восстановители – иодид-, сульфид-, тиосульфат- и сульфит-ионы, металлы, быстро связывающие нитрит-ионы в устойчивые комплексы.

Анионообменное концентрирование позволяет улучшить избирательность и понизить предел обнаружения нитритов. Аналитическая реакция осуществляется непосредственно в момент элюирования концентрата. Результаты определения нитритов с *on-line* концентрированием приведены в табл. 9. Предел обнаружения составил 75 пг/мл (3s).

Таблица 9. Результаты определения нитритов с *on-line* концентрированием

Введено, нг/мл	Найдено, нг/мл	$s_r (n = 5)$	R, %
7,5	7,61	0,047	101,5
6	5,83	0,063	97,2
5	5,10	0,071	102
4,5	4,37	0,076	97,1
3,5	3,24	0,082	92,6

Работа в среде 50%-ного ДМСО позволяет понизить предел обнаружения до 0,1 нг/мл ($3s$) при определении нитритов прямым способом и 25 нг/мл ($3s$) – обращенным ПИА. Добавление анионогенного ПАВ ДНС-А также позволяет понизить предел обнаружения нитритов – до 52 пг/мл ($3s$), что меньше, чем ПДК и достаточно для определения нитритов в различных водах и атмосферных осадках с высокой эффективностью.

Определение нитратов выполняли после их предварительного восстановления до нитритов, – применяли фотохимическое и химическое восстановление в режиме *off-line*. Наиболее эффективным оказалось использование змеевикового фотореактора без эрлифта – процент восстановления в системе KNO_3 – ЭДТА – $Na_2B_4O_7$ – 61%, однако степень химического восстановления цинковой пылью в среде уксусной кислоты достигала 98 – 99%. Анализ систем нитрат – нитрат выполняли с использованием процедуры предварительного восстановления (табл. 10). Сначала в пробах определяли собственный нитрит, далее часть пробы подвергали химическому восстановлению и определяли суммарный нитрит, – изначально содержащийся в пробе и образовавшийся при восстановлении нитратов. Количество нитрата находили по разности.

Таблица 10. Анализ смесей нитрат – нитрит

Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$s_r (n = 5)$
–	1	–
–	2,5	–
–	5	–
1	1	0,98
1	2,5	0,97
1	5	0,99
5	1	5,05
5	2,5	5,01
5	5	4,99

Сравнительная информация о разработанных методиках определения нитритов ПИА представлена в табл. 11.

Таблица 11. Сравнительная характеристика разработанных методик определения нитритов в модельных растворах

Способ	Условия	Предел обнаружения	
		Тиоцианат	Трипафлавин
Прямой ПИА	–	2,5 мкг/мл	1 нг/мл
Прямой ПИА	1%-ный ПАВ ДНС-А	0,1 мкг/мл	–
Прямой ПИА	2,5%-ный ПАВ ДНС-А	–	52 пг/мл
Прямой ПИА	50%-ный ДМСО	–	0,1 нг/мл
Прямой ПИА с <i>on-line</i> концентрированием	Анионообменник ЭДЭ-10П	1,5 нг/мл	75 пг/мл
Обращенный ПИА	–	–	27 нг/мл
Обращенный ПИА	50%-ный ДМСО	–	2,5 нг/мл

Результаты определения нитритов в реальных объектах с тиоцианатами и трипафлавином представлены в табл. 12.

Таблица 12. Результаты определения нитритов в реальных объектах

Объект	Введено, нг/мл	Тиоцианат		Трипафлавин	
		Найдено, нг/мл	R, %	Найдено, нг/мл	R, %
Сточная вода, обр. 1	–	7,64	–	7,66	–
Сточная вода, обр. 2	2	9,62	99,8	9,65	99,9
Сточная вода, обр. 3	–	5,52	–	5,52	–
Сточная вода, обр. 4	2	7,48	99,6	7,50	99,7
Сточная вода, обр. 5	–	9,24	–	9,20	–
Сточная вода, обр. 6	2	11,20	99,6	11,21	100
Сточная вода, обр. 7	–	11,75	–	11,72	–
Сточная вода, обр. 8	2	13,79	100,3	13,79	100,5
Снег (г. Зеленоград, лесопарковая зона)	–	3,99	–	4,05	–
	2	5,88	98,2	6,00	99,2

Приведенные результаты определения нитритов, свидетельствуют о том, что разработанные методики можно успешно применять при решении сложных практических задач. Методики отличаются высокой избирательностью, чувствительностью и экспрессностью, характеризуются высокой эффективностью и позволяют определять концентрации нитритов ниже ПДК.

ВЫВОДЫ

- 1 Предложено использовать реакции образования неустойчивых окрашенных соединений – нитрозотиоцианатов и диазосоединений азиновых красителей – для спектрофотометрического проточно-инжекционного определения нитритов. Исходя из изучения оптических свойств образующихся соединений и реакций их образования, обоснована высокая избирательность соответствующих аналитических реакций, достаточная для применения этих реакций в прямом и обратном вариантах проточно-инжекционного метода. Найдено, что избирательность указанных спектрофотометрических реакций связана с сильным – до 77 – 158 нм – батохромным сдвигом спектров образующихся окрашенных соединений и с достаточной для проточного метода их кинетической устойчивостью.
- 2 На основе квантово-химического исследования свойств нитрозотиоцианатов установлено, что реакция между нитритами и тиоцианатами приводит к образованию мононитрозо-S-тиоцианата, устойчивость которого в растворах обеспечивается его гидратацией. Найдено, что с увеличением силы кислоты в ряду – уксусная – фосфорная – серная – соляная – азотная дополнительный существенный вклад в достижение устойчивости вносит гидратация аддуктов кислот с мононитрозо-S-тиоцианатом. Показано, что теоретические электронные спектры поглощения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает корректность принятых моделей. Высокая избирательность, скорость и простота осуществления этой реакции стимулируют ее использование в проточном методе.
- 3 Спектрофотометрическим способом показано, что азиновые красители со свободными аминогруппами – риванол, нейтральный красный, сафранин и триафлавин, – из которых лучшим является триафлавин, способны быстро и количественно взаимодействовать с нитрит-ионами с образованием поглощающих в видимой области диазосоединений. Установлено, что за счет реализуемого при этом сильного батохромного сдвига, составляющего соответственно 158, 115, 77 и 105 нм, обеспечивается высокая контрастность реакций. Данные квантово-химических расчетов спектров поглощения исходных красителей и их диазосоединений хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это позволяет утверждать, что аналитической реакцией является процесс диазотирования азиновых красителей с высокими, приближающимися к единице, степенями протекания.
- 4 Исследовано применение изученных аналитических реакций в проточно-инжекционном спектрофотометрическом методе. Установлена возможность гибкого сочетания ПИА с высокой избирательностью осуществляемых реакций. Использование реакции с тиоцианатами позволяет определять нитриты в диапазоне 3 – 50 мкг/мл в присутствии многократных избытков хлоридов, сульфатов, фосфатов, нитратов и других анионов, в том числе и в азотной кислоте. Аналитическую реакцию диазотирования триафлавина предложе-

но использовать для высокоизбирательного определения нано- и пикограммовых количеств нитритов в присутствии преобладающих количеств неорганических анионов, присутствующих в природных и сточных водах, в присутствии гуминовых веществ. Установлено, что высокая степень протекания этой реакции сохраняется и в области низких концентраций нитрит-ионов вплоть до уровня 1 нг/мл. Показано, что количественный выход окрашенного диазония возрастает при проведении реакции в среде 50%-ного диметилсульфоксида и в присутствии 2,5%-ного анионогенного ПАВ ДНС-А.

5. Разработаны способы прямого и обращенного проточно-инжекционного определения нитритов в различных водах и атмосферных осадках на основе реакций образования мононитрозо-S-тиоцианата и diaзотрипафлавина. Установлено, что сочетание проточно-инжекционных процедур с *on-line* концентрированием нитритов на анионообменнике ЭДЭ-10П и с осуществлением аналитической реакции в процессе элюирования позволяет понизить предел обнаружения до 0,075 – 1,5 нг/мл (3s) и работать с производительностью до 300 проб/час. Найдено, что добавление анионогенного ПАВ ДНС-А также позволяет понизить предел обнаружения нитритов – до 52 пг/мл (3s), не снижая производительности. Разработаны методики определения нитрит-ионов проточно-инжекционным методом в природных, поверхностных и сточных водах и доказана их правильность. Найдено, что сочетание проточных способов определения нитритов с *off-line* предварительным фотохимическим и/или реагентным восстановлением нитратов позволяет расширить области аналитического применения разработанных методик в экологической химии.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Кузнецов В.В., Земятова С.В., Ермоленко Ю.В. Проточно-инжекционное определение нитритов на основе их реакции с тиоцианатами // Журн. аналит химии. – 2005. – Т. 60, № 3. – С. 323 – 330.
2. Земятова С.В., Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В. Избирательное проточно-инжекционное определение нитритов в объектах окружающей среды // Сборник научн. трудов "Успехи в химии и химической технологии". – М., 2004. – Т. XVIII, № 6. – С. 9.
3. Земятова С.В., Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В. Проточно-инжекционное определение нитритов с *on-line* концентрированием на основе их реакции с тиоцианатами: Тез докл. Всероссийской конференции по аналитической химии "Аналитика России 2004". – Москва, 2004. – С. 88.
4. Земятова С.В., Кузнецов В.В. Проточно-инжекционное определение нитритов по реакции с триафлавином // Сборник научн. трудов "Успехи в химии и химической технологии". – М., 2005. – Т. XIX, № 3 (51) – С. 37 – 40.
5. Кузнецов В.В., Земятова С.В. Химизм взаимодействия нитритов с тиоцианатами. Квантово-химическая оценка свойств аналитической формы // Сборник научн. трудов "Успехи в химии и химической технологии". – М., 2005. – Т. XIX, № 3 (51). – С. 30 – 34.
6. Земятова С.В., Кузнецов В.В. Взаимодействие азиновых красителей с нитритами в аналитических системах // Сборник научн. трудов "Успехи в химии и химической технологии". – М., 2005. – Т. XIX, № 3 (51). – С. 43 – 46.
7. Земятова С.В., Кузнецов В.В. *On-line* концентрирование нитритов в ПИА: Тез. докл. II Международного симпозиума "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии". – Краснодар, 2005. – С. 172.

Заказ № *89* Объем п.л. *1,0* Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева

Р16537

РНБ Русский фонд

2006-4

12417